

10/519405

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/012843 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 19/04, D21H 21/12(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGES-
SELLSCHAFT; .. 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007703

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2003 (16.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 701.2 24. Juli 2002 (24.07.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; .. 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BONN, Johann [DE/DE]; Haardtstr.12, 67258 Hessheim (DE). LORENZ, Klaus [DE/DE]; Ludwig-Uhland-Str.16, 67549 Worms (DE). WEHRLE, Jörg [DE/DE]; Darmstädterstr.77, 64646 Heppenheim (DE). MATZ, Manfred [DE/DE]; Im Zinkig 116, 67069 Ludwigshafen (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DEFOAMING AGENT AND/OR DEAFERATOR FOR AQUEOUS MEDIA TENDING TO FOAM

(54) Bezeichnung: ENTSCÄUMER UND/ODER ENTLÜFTER FÜR WÄSSRIGE, ZUR SCHAUMBILDUNG NEIGENDE MEDIEN

(57) Abstract: The invention relates to a defoaming agent and/or deaerator based on oil-in-water dispersions, the oil phase of which contains at least one compound from the group of alcohols comprising at least 12 C atoms, alkoxyated fat alcohols, monoglycerides, diglycerides, and triglycerides of fatty acids, fatty acid ester from carboxylic acids comprising at least 12 C atoms and monovalent to trivalent alcohols comprising 3 to 22 C atoms, hydrocarbons having a boiling point of more than 200 °C, fatty acids comprising 12 to 22 C atoms, 3-thiaalkane-1-ole, 3-thiaoxide alkane-1-ole, 3-thiadioxide-alkane-ole, and ester of the thiaalkane compounds in combination with (i) at least one polyglycerine that is obtained by esterification of at least 20 percent of polyglycerine with a carboxylic acid comprising 12 to 36 C atoms, and (ii) at least one bisamide consisting of ethylene diamine and carboxylic acids comprising 10 to 36 C atoms while the aqueous phase thereof contains at least one stabilizer, water, and an optional thickener, for aqueous media that tend to foam. Also disclosed is the use of said defoaming agent and/or deaerator for controlling foam in media tending to foam, particularly for controlling foam during cellulose boiling, cellulose washing, grinding of paper pulp, paper production, and dispersion of pigments used for paper production.

(57) Zusammenfassung: Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, deren Ölphase mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, alkoxylierte Fettalkohole, Mono-, Di- und Triglyceride von Fettsäuren, Fettsäureester aus Carbonsäuren mit mindestens 12 C-Atomen und ein- bis dreiwertigen Alkoholen mit 3 bis 22 C-Atomen, Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C, Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxidalkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-ole und Ester der Thiaalkanverbindungen in Kombination mit (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen enthält und deren wässrige Phase mindestens einen Stabilisator, Wasser und gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthält, für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien und die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien, insbesondere zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

WO 2004/012843 A1

Entschäumer und/oder Entlüfter für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, deren Ölphase mindestens eine hydrophobe Verbindung und deren wässrige Phase mindestens einen Stabilisator, Wasser und gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthält, für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien und die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien, insbesondere zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

Aus der DE-A-30 01 387 sind wässrige emulgatorhaltige Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die höherschmelzende aliphatische Alkohole und bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen kann gegebenenfalls noch weitere als Entschäumer wirkende Komponenten enthalten, z.B. höherschmelzende nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren oder deren Derivate, wie beispielsweise Fettsäureester, Bienenwachs, Karnaubawachs, Japanwachs und Montanwachs.

Aus der EP-A-0 531 713 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, deren Öl-Phase einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, oder Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen oder einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C bzw. Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen in Kombination mit Polyglycerinestern enthält, die durch eine mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinmischungen mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36 C-Atomen erhältlich sind. Auch diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind mit Hilfe eines wasserlöslichen Emulgators stabilisiert.

Aus der EP-A-0 662 172 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die beispielsweise in Papierfabriken als Entschäumer eingesetzt werden und die auch bei höheren Temperaturen der Wasserkreisläufe noch ausreichend wirksam sind. Solche Entschäumer enthalten in der Ölphase

2

- (a) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen,
- 5 (b) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind und
- 10 (c) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu 5000 g/mol beträgt. Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C enthalten. Diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind ebenfalls
- 15 mit Hilfe eines Emulgators stabilisiert.

Aus der EP-A-0 732 134 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien bekannt, wobei die Öl-Phase der Emulsionen

20

- (a) mindestens einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, oder Mischungen
- 25 der genannten Verbindungen und
- (b) mindestens einen Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure
- 30 mindestens 20 C-Atomen im Molverhältnis 1 zu mindestens 1 enthält, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenenfalls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren ganz oder teilweise verestert sind.

- 35 Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere entschäumend wirkende Verbindungen wie Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen
- 40 enthalten.

- Aus der US-A-4,950,420 sind Entschäumer für die Papierindustrie bekannt, die 10 bis 90 Gew.-% eines oberflächenaktiven Polyethers wie polyalkoxyliertes Glycerin oder polyalkoxylierten Sorbit, und
- 45 10 bis 90 Gew.-% eines Fettsäureesters von mehrwertigen Alkoholen wie Mono- oder Diester aus Fettsäuren und Polyxethylenglykol und/oder Polypropylenglykol enthalten, wobei die Entschäumer frei von

irgendwelchen Ölen, Amiden, hydrophober Kieselsäure oder Silikonen sind.

Aus der WO-A-00/44470 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen bekannt, die in der hydrophoben Ölphase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend oder entlüftend wirksame Verbindungen enthalten.

10

Aus der WO-A-94/20680 sind wässrige, als Entschäumer einsetzbare Dispersionen bekannt, die Ethylenbis-stearamid oder andere aliphatische Diamide zusammen mit mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Mono- und Diester aus Polyethylenglykol und Fettsäuren, sulfonierten Mineralölen und Ethoxylierungsprodukten von Alkoholen mit 10 bis 14 C-Atomen.

Die meisten bekannten Entschäumersysteme haben den Nachteil, dass ihre Wirkung bei erhöhter Temperatur, beispielsweise oberhalb von 50°C, oft nicht ausreicht bzw. erhebliche Mengen eingesetzt werden müssen, um eine ausreichende Entgasung und/oder Entschäumung während des kontinuierlichen Herstellprozesses von Papier zu erzielen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Entschäumer und/oder Entlüfter für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien zur Verfügung zu stellen, wobei die Entschäumer bzw. Entlüfter insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 50°C auch bei Dosierung in den sonst üblichen Mengen eine ausreichende Effizienz aufweisen sollen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Entschäumern und/oder Entlüftern auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, deren Ölphase mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, alkoxylierte Fettalkohole, Mono-, Di- und Triglyceride von Fettsäuren, Fettsäureester aus Carbonsäuren mit mindestens 12 C-Atomen und ein- bis vierwertigen Alkoholen mit 1 bis 24 C-Atomen, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C, Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxidalkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole und Ester der Thiaalkanverbindungen und deren wässrige Phase mindestens einen Stabilisator, Wasser und gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthält, wenn die Öl-in-Wasser-Dispersionen

45

4

- (i) mindestens einen Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und
- 5 (ii) mindestens ein Bisamid aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen

enthalten.

10 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von Mischungen aus

- (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und
- 15 (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen
- 20 als Zusatz zu Entschäumern und/oder Entlüftern auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen sowie die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien, insbesondere zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papier-
- 25 stoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

Geeignete Verbindungen, die die hydrophobe Phase der Öl-in-Wasser-Dispersionen bilden, sind aus der zum Stand der Technik angegebenen Literatur bekannt, vgl. DE-A-30 01 387, EP-A-0 531 713, EP-A-0 662 172, EP-A-0 732 134 und WO-A-00/44470. Als hydrophobe Phase können sämtliche Verbindungen verwendet werden, die als Entschäumer und/oder als Entlüfter bekannt sind, beispielsweise C₁₂- bis C₄₈-Alkohole wie Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearyl-

35 alkohol, Palmitylalkohol, Talgfettalkohol und Behenylalkohol, sowie synthetisch hergestellte Alkohole, beispielsweise nach dem Ziegler-Verfahren durch Oxidation von Aluminiumalkylen erhältliche gesättigte, geradkettige, unverzweigte Alkohole. Synthetische Alkohole werden auch durch Oxosynthese erhalten. Hierbei handelt

40 es sich in der Regel um Alkoholgemische. Die Alkohole können beispielsweise bis zu 48 C-Atome im Molekül enthalten. Sehr wirksame Entschäumer enthalten beispielsweise Mischungen aus mindestens einem C₁₂- bis C₂₆-Alkohol und mindestens einem Fettalkohol mit 28 bis 48 C-Atomen im Molekül, vgl. EP-A-0 322 830. Anstelle der

45 reinen Alkohole können als entschäumend wirkende Verbindungen auch Destillationsrückstände eingesetzt werden, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch

Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind. Weitere Verbindungen, die als Entschäumer und/oder Entlüfter in Betracht kommen, sind alkoxylierte Alkohole sowie alkoxylierte Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen 5 durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren anfallen. Die alkoxylierten Verbindungen sind dadurch erhältlich, dass man die langkettigen Alkohole bzw. Destillationsrückstände mit Ethylenoxid oder mit Propylenoxid oder auch mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt. Hierbei kann man zunächst Ethylenoxid und anschließend Propylenoxid an die Alkohole oder die 10 Destillationsrückstände anlagern oder man addiert zunächst Propylenoxid und danach Ethylenoxid. Pro OH-Gruppe des Alkohols lagert man meistens bis zu 5 mol Ethylenoxid bzw. Propylenoxid an. Besonders bevorzugt aus der Gruppe der alkoxylierten Verbindungen 15 sind solche Reaktionsprodukte, die durch Addition von 1 oder 2 mol Ethylenoxid an 1 mol Fettalkohol bzw. Destillationsrückstand hergestellt werden.

Die obengenannten Fettalkohole mit mindestens 12 C-Atomen im 20 Molekül werden meistens zusammen mit anderen ebenfalls als Entschäumer wirkenden Verbindungen eingesetzt. Solche Verbindungen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₆-Carbonsäuren, bevorzugt von C₁₂-C₂₂-Carbonsäuren, mit 1- bis 4-wertigen, vorzugsweise 1- bis 3-wertigen, C₁-C₂₄-Alkoholen, bevorzugt 25 C₁-C₂₂-Alkoholen und besonders bevorzugt C₃-C₁₈-Alkoholen. Die Fettsäuren, die diesen Estern zugrundeliegen, sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure und Cerotinsäure. Vorzugsweise verwendet man Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Man 30 kann einwertige C₁- bis C₂₄-Alkohole zur Veresterung der genannten Carbonsäuren verwenden, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Dodecanol, Stearylalkohol und Behenylalkohol oder auch zweiwertige Alkohole einsetzen wie Ethylenglykol, 3-wertige Alkohole, z.B. Glycerin oder 4-wertige Alkohole wie 35 beispielsweise Pentaerythrit. Vorzugsweise verwendet man 3-wertige Alkohole wie Glycerin. Die mehrwertigen Alkohole können vollständig oder auch nur teilweise verestert sein.

Weitere entschäumend und entlüftend wirkende Verbindungen sind 40 Polyglycerinester. Solche Ester werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man Polyglycerine, die mindestens 2 Glycerin einheiten enthalten, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Carbonsäure verestert. Die den Estern zugrundeliegenden Polyglycerine werden soweit verestert, dass Verbindungen entstehen, die in Wasser 45 praktisch nicht mehr löslich sind. Die Polyglycerine erhält man beispielsweise durch alkalisch katalysierte Kondensation von Glycerin bei höheren Temperaturen oder durch Umsetzung von Epi

- chlorhydrin mit Glycerin in Gegenwart von sauren Katalysatoren. Die Polyglycerine enthalten üblicherweise mindestens 2 bis etwa 30, vorzugsweise 2 bis 12 Glycerin-Einheiten. Handelsübliche Polyglycerine enthalten Mischungen aus polymeren Glycerinen, z.B.
- 5 Mischungen aus Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Penta-glycerin und Hexaglycerin und gegebenenfalls höher kondensierten Polyglycerinen. Der Veresterungsgrad der OH-Gruppen der Polyglycerine beträgt mindestens 20 bis 100, vorzugsweise 60 bis 100 %.
- 10 Die zur Veresterung verwendeten langkettigen Fettsäuren können gesättigt oder auch ethylenisch ungesättigt sein. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Ölsäure, Hexadecensäuren, Elaidinsäure, Eicosensäuren, Docosensäuren wie Eruksäure oder mehrfach ungesättigte Säuren wie Octadecendiensäuren
- 15 und Octadecentriensäuren, z.B. Linolsäure und Linolensäure sowie Mischungen der genannten Carbonsäuren. Als Entschäumer geeignete Ester von Polyglycerinen sind beispielsweise in der EP-A-0 662 172 beschrieben.
- 20 Andere als Entschäumer und/oder Entlüfter für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien geeignete Verbindungen, die entweder allein oder zusammen mit mindestens einem Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen eingesetzt werden, sind Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-
- 25 Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül im Molverhältnis 1 zu mindestens 1, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenenfalls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren teilweise oder ganz verestert sind. Vorzugsweise verwendet man Ester aus
- 30 Tetriten, Pentiten und/oder Hexiten mit mindestens 22 C-Atome aufweisenden Fettsäuren im Molverhältnis 1 zu mindestens 1,9. Besonders bevorzugt werden Ester aus Mannit und/oder Sorbit mit Behensäure im Molverhältnis von 1 zu mindestens 1, vorzugsweise 1 zu mindestens 1,9 eingesetzt. Außer den in Betracht kommenden
- 35 Zuckeralkoholen Sorbit und Mannit eignen sich Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Pentaerythrit, Sorbitan und Erythrit. Unter Zuckeralkoholen werden die aus Monosacchariden durch Reduktion der Carbonylfunktion entstehenden Polyhydroxyverbindungen verstanden, die selbst keine Zucker sind. Man kann auch die Anhydro-
- 40 Verbindungen einsetzen, die aus Zuckeralkoholen durch intramolekulare Wasserabspaltung entstehen. Besonders wirksame Entschäumer und/oder Entlüfter erhält man wenn Zuckeralkohole mit C₂₂- bis C₃₀-Fettsäuren verestert werden. Sofern man die Zuckeralkohole nur teilweise mit einer mindestens 20 C-Atome enthaltenden Fettsäure
- 45 verestert, kann man die nicht veresterten OH-Gruppen des Zuckeralkohols mit einer anderen Carbonsäure verestern, z.B. eine C₁₂-

bis C₁₈-Carbonsäure einsetzen. Ester dieser Art werden in der EP A-0 732 134 beschrieben.

- Die hydrophobe Phase der Entschäumer und/oder Entlüfter kann außerdem 1 bis 100 Gew.-% eines 3-Thiaalkan-1-ols, 3-Thiaoxid-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-alkan-1-ols, eines Esters der genannten Verbindungen oder deren Mischungen enthalten. Sie enthält vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiaoxid-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind solche Entschäumer und/oder Entlüfter, deren hydrophobe Phase 5 bis 85 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₈- bis C₂₈-alkan-1-ols enthält.
- 15 Weitere als Entschäumer und/oder Entlüfter geeignete Verbindungen sind Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C. Sie werden meistens zusammen mit Fettalkoholen eingesetzt, deren Schmelzpunkte bei Temperaturen oberhalb von 40°C liegen. Solche Entschäumermischungen sind aus der EP A-0 696 224 bekannt. Außerdem 20 eignen sich die aus der DE-A 196 41 076 bekannten Umsetzungsprodukte von z.B. Mono- und/oder Diglyceriden mit Dicarbonsäuren sowie mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren als Zusatz zur hydrophoben Phase der erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Ent- 25 lüfter.

- Andere Verbindungen, die die Wirksamkeit von langkettigen Alkoholen als Entschäumer verstärken und daher auch in Entschäumermischungen eingesetzt werden, sind beispielsweise Polyethylenwachse 30 mit einer Molmasse von mindestens 2000 sowie natürliche Wachse wie Bienenwachs oder Carnaubawachs.

- Ein weiterer Bestandteil von Entschäumermischungen sind Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C (bestimmt bei 35 Normaldruck). Bevorzugt eingesetzte Kohlenwasserstoffe sind Paraffinöle, z.B. die im Handel üblichen Paraffingemische, die auch als Weißöl bezeichnet werden. Außerdem kommen Paraffine in Betracht, deren Schmelzpunkt beispielsweise oberhalb von 50°C liegt.

40

Die Entschäumer und/oder Entlüfter enthalten erfindungsgemäß in der hydrophoben Phase Kombinationen von

- (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens 45 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und

(ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen.

Der Anteil der Polyglycerinester in der hydrophoben Phase der Öl-
5 in-Wasser-Dispersionen beträgt beispielsweise 0,5 bis 80,
vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%. Das Gewichtsverhältnis von (i)
Polyglycerinester zu (ii) Bisamiden beträgt beispielsweise 10 : 1
bis 1 : 10 und liegt bevorzugt in dem Bereich von 3 : 1 bis 1,5 :
1. Geeignete Polyglycerinester (i) wurden bereits oben genannt.
10 Bisamide aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen
werden beispielsweise in der WO-A-94/20680 beschrieben. Besonders
bevorzugt eingesetzte Amide (ii) sind Ethylenbis-stearamid,
Ethylenbis-behenamid und/oder Ethylenbis-lauramid. Die Ölphase
der Öl-in-Wasser-Dispersionen enthält vorzugsweise mindestens
15 einen Fettalkohol mit 12 bis 26 C-Atomen im Molekül, mindestens
einen Glycerinester von Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen, bevor-
zugt 12 bis 22 C-Atomen und mindestens ein Mineralöl in Kombina-
tion mit (i) einem Polyglycerinester und mindestens einem Bisamid
(ii).

20

Die hydrophobe Phase ist beispielsweise zu 5 bis 60 Gew.-%,
vorzugsweise zu 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere zu 10 bis 35
Gew.-% am Aufbau der Öl-in-Wasser-Dispersionen beteiligt. Der
Anteil der wässrigen Phase am Aufbau der Dispersionen ergibt sich
25 daraus jeweils durch Ergänzung auf 100 Gew.-%, z. B. beträgt er
95 bis 25 Gew.-%.

Die oben genannten als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen
Verbindungen werden entweder allein oder in Mischung untereinander
30 der in Kombination mit den Komponenten (i) und (ii) zur Herstel-
lung der erfindungsgemäßen Entschäumer- und Entlüfterdispersionen
eingesetzt. Sie können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander
gemischt werden. Das Mischen der Verbindungen und auch das
Einemulgieren in Wasser erfolgt bei höheren Temperaturen. Die
35 wirksamen Komponenten, die die Ölphase der Entschäumermischung
bilden, werden beispielsweise auf Temperaturen oberhalb von 40°C,
z.B. 70 bis 140°C erhitzt und unter Einwirkung von Scherkräften in
Wasser emulgiert, so dass man Öl-in-Wasser-Emulsionen erhält.
Hierfür verwendet man handelsübliche Vorrichtungen. Die mittlere
40 Teilchengröße der dispergierten hydrophoben Phase beträgt bei
spielsweise meistens 0,4 bis 40 µm, vorzugsweise 0,5 bis 10 µm.

Die so erhaltenen feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden
stabilisiert, z.B. fügt man einen Stabilisator zu, beispielsweise
45 Säuregruppen aufweisende, wasserlösliche, amphiphile Copolymeri-
sate oder deren wasserlösliche Salze. Hierbei kann man beispiels-
weise so vorgehen, dass man zu der Öl-in-Wasser-Emulsion direkt

nach dem Homogenisieren 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon zusetzt oder, dass man die als Entschäumer und/oder 5 Entlüfter wirkenden Verbindungen in einer wässrigen Lösung eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon emulgiert. Man erhält auf diese Weise nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lagerstabile Dispersionen.

10

Die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersionen können gegebenenfalls feinteilige, praktisch wasserunlösliche, inerte Feststoffe mit Teilchengrößen $< 20 \mu\text{m}$, vorzugsweise 0,1 bis $10 \mu\text{m}$ in einer Menge von beispielsweise 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 35 % des 15 Gewichts der Ölphase der Öl-in-Wasser-Dispersionen enthalten. Geeignete inerte Feststoffe sind z.B. Kaolin, Kreide, Bentonit, Talkum, Bariumsulfat, Siliziumdioxid, Harnstoff-Formaldehyd-Pigmente, Melamin-Formaldehyd-Pigmente und mikrokristalline Cellulose. Die Verwendung solcher Feststoffe in Entschäumern ist 20 aus der DE-A-36 01 929 bekannt.

Besonders vorteilhaft sind Entschäumerdispersionen, die als Stabilisator 0,01 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon 25 enthalten.

Weitere vorteilhafte Entschäumerdispersionen enthalten als Stabilisator 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Öl-in-Wasser-Dispersionen, mindestens eines

30

- Polymerisats von monoethylenisch ungesättigten Säuren mit Molmassen von 1500 bis 300 000,
- Pfropfpolymerisats von 5 bis 40 Gew.-Teilen N-Vinylformamid 35 auf 100 Gew.-Teilen eines Polyalkylenglykols mit einer Molmasse von 500 bis 10 000,
- zwitterionischen Polyalkylenpolyamins,
- 40 - zwitterionischen Polyethylenimins,
- zwitterionischen Polyetherpolyamins oder
- zwitterionischen vernetzten Polyalkylenpolyamins.

45

Bevorzugt werden Entschäumer und/oder Entlüfter, die als Stabilisator Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus 5 Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyacrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze mit Molmassen von 1 500 bis 300 000 enthalten.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können jedoch auch übliche 10 nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Emulgatoren als alleinige Stabilisatoren oder als Co-Emulgatoren enthalten. Sie werden beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Dispersionen eingesetzt. Hierbei handelt es sich z.B. um gebräuchliche grenzflächen 15 naktive Stoffe, die mit den übrigen Stoffen der Entschäumerdispersion verträglich sind. Die als alleiniger Emulgator oder als Co-Emulgator mit einem anionischen amphiphilen Copolymerisat eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können auch in Mischung untereinander verwendet werden. So kann man beispielsweise 20 Mischungen aus anionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen zur weiteren Stabilisierung der Entschäumerdispersionen verwenden. Die als Co-Emulgator in Betracht kommenden oberflächenaktiven Verbindungen sind in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen als Bestandteil von Entschäumerformulierun 25 gen beschrieben. Solche Co-Emulgatoren sind beispielsweise Natrium- oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren, alkoxylierte Alkylphenole, oxethylierte ungesättigte Öle wie Reaktionsprodukte aus einem Mol Ricinusöl und 30 bis 40 Mol Ethylenoxid, sulfierte Ethoxylierungsprodukte von Nonylphenol oder Octylphenol sowie 30 deren Natrium- oder Ammoniumsalze, Alkylarylsulfonate, Sulfonate von Naphthalin und Naphthalinkondensaten, Sulfosuccinate und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, mehrwertige Alkohole, Amine oder Carbonsäuren. Besonders wirksame Co-Emulgatoren sind sulfierte Alkyldiphenyl 35 oxide, insbesondere bis-sulfierte Alkyldiphenyloxide wie bis-sulfiertes Dodecyldiphenyloxid.

Sofern die polymeren Stabilisatoren in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von was- 40 serlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Diese Salze werden beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation der freien Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Basen hergestellt, z.B. verwendet man zur Neutralisa- 45 tion Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumoxid, Ammoniak oder Amine wie Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Triethylamin oder Bu

11

tylamin. Vorzugsweise werden die Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert.

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten Einheiten von

- 5
- (a) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
 - (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten
 - 10 Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, C₂- bis C₁₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Vinylalkylether, Vinylester oder deren
- 15 Mischungen. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Isobuten, Diisobuten, Styrol und Acrylsäureester
- 20 wie Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat und sec.-Butylacrylat.

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere

- (b) vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-methylpropansulfonsäure, Acrylamido-propan-3-sulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder deren Mischungen in einpolymerisierter Form.
- 25
- 30

Die Molmasse der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 1000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate

35 betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 350 mg KOH/g Polymer.

Besonders bevorzugt sind Stabilisatoren auf Basis von amphiphilen Copolymerisaten, wobei die Copolymerisate

- 40
- (a) 95 bis 45 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und
 - (b) 5 bis 55 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure,
 - 45 Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

einpolymerisiert enthalten. Besonders bevorzugt werden Copolymerisate eingesetzt, die

(a) 45 bis 80 Gew.-% Styrol,

5

(b) 55 bis 20 Gew.-% Acrylsäure und gegebenenfalls

(c) zusätzlich weitere Monomere

- 10 einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können gegebenenfalls als weitere Monomere (c) Einheiten von Maleinsäurehalbestern einpolymerisiert enthalten. Solche Copolymerisate sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man Copolymerisate aus Styrol, Diisobuten oder Isobuten oder deren Mischungen mit
- 15 Maleinsäureanhydrid in Abwesenheit von Wasser copolymerisiert und die Copolymerisate im Anschluß an die Polymerisation mit Alkoholen umsetzt, wobei man pro Mol Anhydridgruppen im Copolymerisat 5 bis 50 Mol-% eines einwertigen Alkohols einsetzt. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Iso-
- 20 propanol, n-Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol. Man kann jedoch auch die Anhydridgruppen der Copolymerisate mit mehrwertigen Alkoholen wie Glykol oder Glycerin umsetzen. Hierbei wird die Reaktion jedoch nur soweit geführt, dass nur eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols mit der Anhydridgruppe reagiert. Sofern die
- 25 Anhydridgruppen der Copolymerisate nicht vollständig mit Alkoholen umgesetzt werden, erfolgt die Ringöffnung der nicht mit Alkoholen umgesetzten Anhydridgruppen durch Zugabe von Wasser.

Andere als Stabilisator einzusetzende Verbindungen sind

- 30 beispielsweise handelsübliche Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten Säuren sowie Pfropfpolymerisate von N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, die beispielsweise in der WO-A-96/34903 beschrieben werden. Die aufgepfropften Vinylformamideinheiten können gegebenenfalls bis zu 10 % hydrolysiert sein. Der Anteil
- 35 an aufgepfropften Vinylformamideinheiten beträgt vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Polyalkylenglykol. Vorzugsweise verwendet man Polyethylenglykole mit Molmassen von 2000 bis 10 000.

Die außerdem als Stabilisatoren in Betracht kommenden zwitterio-

- 40 nischen Polyalkylenpolyamine und zwitterionischen Polyethylenimine sind beispielsweise aus der EP-B-0112592 bekannt. Solche Verbindungen sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man ein Polyalkylenpolyamin oder Polyethylenimin zunächst alkoxyliert, z.B. mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid und die
- 45 Alkoxylierungsprodukte anschließend quaternisiert, z.B. mit Methylbromid oder Dimethylsulfat und die quaternierten, alkoxylierten Produkte dann mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid sul

13

fatiert. Die Molmasse der zwitterionischen Polyalkylenpolyamine beträgt beispielsweise 1000 bis 9000 vorzugsweise 1500 bis 7500. Die zwitterionischen Polyethylenimine haben vorzugsweise Molmassen in dem Bereich von 2000 bis 1700 Dalton.

Die wässrige Phase kann gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthalten, z.B. hochmolekulare Polymere mit einer mittleren Molmasse M_w von mehr als 1 Million. Solche Verdickungsmittel für Öl-in-Wasser-Entschäumermischungen sind beispielsweise aus der EP-A-0 142 812 bekannt. Es handelt sich dabei beispielsweise um Polyacrylamide, Polyacrylsäuren oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Acrylamid.

Die erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter sind in wässrigen Systemen, die zum Schäumen neigen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen, z.B. bei Temperaturen oberhalb von 35°C, vorzugsweise > 52°C, sehr wirksam. Sie haben gegenüber bekannten Entschäumern eine wesentlich verbesserte Langzeitwirkung. Die Öl-in-Wasser-Dispersionen werden vorzugsweise als Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien beispielsweise bei der Herstellung von Papier, in der Nahrungsmittelindustrie, der Stärkeindustrie und in Kläranlagen eingesetzt. Von besonderem Interesse ist jedoch die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung. Bei diesen Prozessen liegt die Temperatur des zu entschäumenden wässrigen Mediums meistens oberhalb von 50°C, z.B. in dem Temperaturbereich von 52 bis 75°C. Die erfindungsgemäßen Mischungen auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen wirken sowohl als Entschäumer auch als Entlüfter. In manchen Fällen ist die entlüftende Wirkung ausgeprägter als die entschäumende Wirkung. Sie können als Entschäumer oder Entlüfter verwendet werden. Sie werden auch mit Vorteil bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier eingesetzt. Beim Einsatz dieser Mischungen in Papierstoffsuspensionen steht beispielsweise ihre entlüftende Wirkung im Vordergrund. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Papierstoff in einem schaumstoffbildenden Medium verwendet man beispielsweise bis zu 0,5, vorzugsweise 0,002 bis 0,3 Gew.-% der Entlüfter.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht etwas anderes aus den Angaben in den Beispielen hervorgeht.

Beispiele

Die entlüftende, entschäumende Wirkung wurde mit Hilfe eines Sonica-Meßgerätes bestimmt, wobei man zu einer 0,42 %igen Papierstoffsuspension bei 60°C genau soviel zugab, dass sich eine Konzentration von 5 ppm an Entschäumer, bezogen auf die Fettphase (Wirksubstanz) ergab. Man bestimmte den Luftgehalt kontinuierlich mittels Ultraschallabschwächung vor der Dosierung der Entschäumer und während der ersten 5 Minuten nach der Dosierung. Der Luftgehalt nahm zunächst ab und stieg gegen Ende der Messung wieder an. In den Tabellen ist jeweils der minimale Luftgehalt der Papierstoffsuspension in Vol.-% angegeben. Diese Meßmethode ist beschrieben in TAPPI Journal, Vo. 71, 65-69 (1988).

Die genannte Papierstoffsuspension wurde in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet. Sie enthielt vor Zugabe eines Entlüfters 1,6 Vol.-% Luft. In der Tabelle ist unter der Rubrik minimaler Luftgehalt der Gehalt an Luft in Vol.-% nach Dosierung der Entlüfter angegeben. Je kleiner diese Zahl ist, um so wirksamer ist der Entlüfter.

Die Langzeitwirkung der Entschäumer bzw. Entlüfter wurde bestimmt, indem man den Luftgehalt der Papierstoffsuspension nach 5 Minuten mit dem minimalen Luftgehalt (unmittelbar nach der Dosierung des Entlüfters) verglich. Der in der Tabelle für die Langzeitwirkung angegebene Wert ist die Differenz aus dem Wert für die entlüftende Wirkung nach 5 Minuten und dem Wert, der unmittelbar nach der Dosierung gemessen wird. Je kleiner der Wert ist, desto besser ist die Langzeitwirkung.

Die angegebenen Teilchengrößen sind Mittelwerte, die mit Hilfe eines Coulter LS 230 Gerätes an ca. 0,01 %igen Dispersionen bestimmt wurden. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Fraunhofer-Beugung.

Die Viskositäten wurden in einem Brookfield-Rotationsviskosimeter (Digital Model RV TDV-II) bestimmt.

Zum Dispergieren verwendete man eine Fryma-Kolloidmühle, Typ MZ 50/A (Fryma-Maschinenbau GmbH, D-79603 Rheinfelden).

15

Beispiel 1

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

19,4 Teilen eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen
0,8 Teilen Ethylen-bis-steramid
5 Teilen eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren
1,0 Teilen Mineralöl (handelsübliches Weißöl) und
2,3 Teilen eines Polyglycerinesters aus einem Polyglyceringemisch
aus
30 % Diglycerin
42 % Triglycerin
17 % Teraglycerin und
11 % höher kondensierte Polyglycerinen
und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurde.

Die Wasserphase bestand aus

70 Teilen Wasser
3 Teilen eines 35 Gew.-%igen Emulgators der erhältlich ist durch
Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und
Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schwefelsäure zum Halb-
ester,
0,45 Teilen eines 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anioni-
schen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 %
Acrylsäure und 70 % Acrylamid) und
0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur
von 125°C erhitzt und in die auf 90°C erwärmte Wasserphase unter
Rühren und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter stän-
digem Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion
hatte eine Viskosität von 560 mPas und eine mittlere Teilchen-
größe von 3,05 µm.

; Vergleichsbeispiel 1

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

20,2 Teilen eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen
5 Teilen eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren
1 Teilen Mineralöl (handelsübliches Weißöl) und
2,3 Teilen eines Polyglycerinesters aus einem Polyglyceringemisch
aus
30 % Diglycerin
5 42 % Triglycerin
17 % Teraglycerin und

11 % höher kondensierte Polyglycerinen
und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurde.

Die Wasserphase bestand aus

70 Teilen Wasser

3 Teilen eines 35 Gew.-%igen Emulgators der erhältlich ist durch
Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und
Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schwefelsäure zum Halb-
ester,

0,45 Teilen eines 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anioni-
schen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 %
Acrylsäure und 70 % Acrylamid) und

0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur
von 125°C erhitzt und in die auf 90°C erwärmte Wasserphase unter
Rühren und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter stän-
digem Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion
hatte eine Viskosität von 480 mPas und eine mittlere Teilchen-
größe von 3,15 µm.

Beispiel 2

Die Ölphase aus

22,7 Teilen einer Mischung von 3-Thia-C₂₀₋₂₈-alkan-1-olen, herge-
stellt nach dem Beispiel Thiaalkanol A der WO-A-00/44470,
Seite 20,

2,5 Teilen eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren

0,9 Teilen Ethylenbisstearamid

2,3 Teilen eines Polyglycerinester der aus einem Polyglycerin-
gemisches aus

30 % Diglycerin

42 % Triglycerin

17 % Teraglycerin und

11 % höher kondensierte Polyglycerinen

und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurden
bei 125°C unter N₂-Atmosphäre aufgeschmolzen, wobei man eine homo-
gene Schmelze erhielt. Diese wurde mit Hilfe eines Dispergators
in einer 90°C heißen Lösung von

1,8 Teilen einer 42 Gew.-%igen wässrigen ammoniakalischen Lösung
eines Polymers auf Basis von 50 Gew.-Teilen Styrol und 50 Gew.-
Teilen Acrylsäure (erhältlich von der Fa. S.C. Johnson unter Be-
zeichnung Joncryl EEC 207),

0,45 Teilen einer 31 Gew.-igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anio-
nischen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus
30 Gew.-% Acrylsäure und 70 Gew.-% Acrylamid)

0,3 g 30%ige wässrige Formaldehydlösung und
 0,04 g 10%ige Schwefelsäure
 70 g Wasser emulgiert. Man erhielt eine homogene Emulsion. Diese Emulsion wurde rasch auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei man eine Dispersion (Aushärten der Öltröpfchen) erhielt. Die mittlere Teilchengröße betrug 2,85 µm, die Viskosität 370 mPas.

Vergleichsbeispiel 2

23,5 Teilen einer Mischung von 3-Thia-C₂₀₋₂₈-alkan-1-olen, hergestellt gemäß Beispiel Thiaalkanol A der WO-A-00/44470, Seite 20
 2,5 Teilen eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren
 2,3 Teilen eines Polyglycerinester der aus einem Polyglycerin-gemisches aus
 30 % Diglycerin
 42 % Triglycerin
 17 % Tetraglycerin und
 11 % höher kondensierte Polyglycerinen
 und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurden
 bei 125°C unter N₂-Atmosphäre aufgeschmolzen, wobei man eine homogene Schmelze erhielt. Diese wurde mit Hilfe eines Dispergators in einer 90°C heißen Lösung von
 1,7 Teilen einer 42 Gew.-%igen wässrigen ammoniakalischen Lösung eines Polymers auf Basis von 50 Gew.-Teilen Styrol und 50 Gew.-Teilen Acrylsäure (erhältlich von der Fa. S.C. Johnson unter Bezeichnung Joncryl EEC 207),
 0,45 Teilen einer 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 % Acrylsäure und 70 % Acrylamid)
 0,04 g 10%ige Schwefelsäure
 0,3 g 30%ige wässrige Formaldehydlösung und
 70 g Wasser emulgiert. Man erhielt eine homogene Emulsion. Diese Emulsion wurde rasch auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei man eine Dispersion (Aushärten der Öltröpfchen) erhielt. Die mittlere Teilchengröße betrug 2,7 µm, die Viskosität 330 mPas.

Beispiel 3

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

17,0 Teilen eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen
 2 Teilen natives Öl auf Basis eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren
 1,3 Teilen Ethylenbisstearamid
 0,5 Teilen Bienenwachs
 4 Teilen Paraffin Smp 60/62°C
 1,8 Teilen eines Polyglycerinesters aus einem Polyglyceringemisch

aus

30 % Diglycerin

42 % Triglycerin

17 % Teraglycerin und

5 11 % höher kondensierte Polyglycerinen

und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurde.

Die Wasserphase bestand aus

70 Teilen Wasser

10 2 Teilen 45 %iges Dodecylbenzolsulfonat Na.-Salz

2,1 Gew.-% China Clay surry (70 %ig) mit einer mittleren

Partikelgröße von 1,5 µm

0,3 Teilen einer 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen

Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 % Acrylsäure

15 und 70 % Acrylamid) und

0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur

von 125°C erhitzt und in die 90°C warme Wasserphase unter Rühren

20 und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter ständigem

Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion hatte

eine Viskosität von 780 mPas und eine mittlere Teilchengröße von

3,5 µm.

25 Vergleichsbeispiel 3

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

18,3 Teile eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen

30 2 Teile natives Öl Basis Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren

0,5 Teile Bienenwachs

4 Teilen Paraffin Smp 60/62°C und

1,8 Teilen eines Polyglycerinesters aus einem Polyglyceringemisch

35 aus

30 % Diglycerin

42 % Triglycerin

17 % Teraglycerin und

11 % höher kondensierte Polyglycerinen

40 und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurde.

Die Wasserphase bestand aus

70 Teilen Wasser

2 Teilen 45 %iges Dodecylbenzolsulfonat Na.-Salz

45 2,1 Gew.-% China Clay surry (70 %ig) mit einer mittleren

Partikelgröße von 1,5 µm

0,3 Teile einer 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen

Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 % Acrylsäure und 70 % Acrylamid) und
0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

- 5 Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur von 125°C erhitzt und in die 90°C warme Wasserphase unter Rühren und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter ständigem Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion hatte eine Viskosität von 820 mPas und eine mittlere Teilchengröße von
10 3,6 µm.

Vergleichsbeispiel 4

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:.

- 15 20,7 Teilen eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen
2 Teilen natives Öl Basis Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren
1,3 Teile Ethylen-bis-stearamid
20 0,5 Teile Bienenwachs
4 Teilen Paraffin Smp 60/62°C und

die Wasserphase bestand aus
70 Teilen Wasser

- 25 2 Teilen 45 %iges Dodecylbenzolsulfonat Na.-Salz
0,3 Teile eines 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 % Acrylsäure und 70 % Acrylamid) und
0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

- 30 Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur von 125°C erhitzt und in die 90°C warme Wasserphase unter Rühren und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter ständigem Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion hatte
35 eine Viskosität von 910 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 3,6 µm.

- Die nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Öl-in-Wasser-Dispersionen wurden nach den oben beschriebenen Methoden auf ihre entschäumende bzw. entlüftende Wirkung bei Einsatzmengen von 5 bzw. 3 ppm, bezogen auf trockenen Papierstoff, geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

5	Beispiel	Vergleichs- beispiel	Luftgehalt in Vol.-% bei Einsatz von			
			5 ppm Entlüfter, bezogen auf Trockenmasse		3 ppm Entlüfter, bezogen auf Trockenmasse	
			tiefster Wert	Durchschnitt über 5 min	tiefster Wert	Durchschnitt über 5 min
	1	—	0,40	0,68	0,83	1,02
	—	1	0,85	1,1	1,01	1,22
10	2	—	0,38	0,75	0,98	1,20
	—	2	0,82	1,03	1,03	1,18
	3	—	0,42	0,72	0,80	1,05
	—	3	0,88	1,12	0,98	1,21
15	—	4	1,01	1,23	1,10	1,22

Wie die Meßergebnisse belegen, ergibt die Kombination von Polyglycerinester mit Ethylenbisstearamid gegenüber der Verwendung der Einzelkomponenten eine verbesserte Wirkung.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-
5 Dispersionen, deren Ölphase mindestens eine hydrophobe Verbindung und deren wässrige Phase mindestens einen Stabilisator, Wasser und gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Öl-in-Wasser-Dispersionen
10 Kombinationen von
- (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens
20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis
36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist,
und
15 (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen
enthalten.
- 20 2. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, alkoxylierten Fettalkohole, Mono-, Di- und Triglyceride von
25 Fettsäuren, Fettsäureester aus Carbonsäuren mit mindestens 12 C-Atomen und ein- bis vierwertigen Alkoholen mit 1 bis 24 C-Atomen, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C, Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxidalkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-ole und Ester der Thiaalkanverbindungen.
- 30 3. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, alkoxylierten Fettalkohole, Mono-, Di- und Triglyceride von
35 Fettsäuren, Fettsäureester aus Carbonsäuren mit mindestens 12 C-Atomen und ein- bis dreiwertigen Alkoholen mit 3 bis 22 C-Atomen, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C, Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxidalkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-ole und
40 Ester der Thiaalkanverbindungen.
4. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von
45 (i) Polyglycerinester zu (ii) Bisamiden 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

5. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (i) Polyglycerinester zu (ii) Bisamiden 3 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt.
- 5 6. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase mindestens einen Fettalkohol mit 12 bis 26 C-Atomen im Molekül, mindestens einen Glycerinester von Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen und
10 mindestens ein Mineralöl enthält.
7. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der hydrophoben Phase der Ölphase am Aufbau der Öl-in-Wasser-Dispersion 5 bis
15 60 Gew.-% und der Anteil der wässrigen Phase 95 bis 40 Gew.-% beträgt.
8. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Öl-in-Wasser-Dispersionen
20 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyglycerinesters enthalten.
9. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bisamid (ii) Ethylen-
25 bis-stearamid enthalten.
10. Verwendung von Mischungen aus
- (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens
30 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und
- (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen
35
- als Zusatz zu Entschäumern und/oder Entlüftern auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen.
11. Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der
40 Ansprüche 1 bis 9 zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien, insbesondere zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Classification No.

PCT/EP 03/07703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D19/04 D21H21/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D D21H C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 251 958 B1 (HENKEL CORP.) 26 June 2001 (2001-06-26) column 2, line 62 - column 3, line 17 column 7, line 21 - line 58 ---	1-11
X	US 4 626 377 A (DREW CHEMICAL CORP.) 2 December 1986 (1986-12-02) column 3, line 37 - line 54; claim 1; example 4 ---	1-11
A	EP 0 723 795 A (DOW CORNING S.A.) 31 July 1996 (1996-07-31) cited in the application page 3, line 8 - line 20; examples 1-11 -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

30 September 2003

Date of mailing of the International search report

13/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07703

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6251958	B1	26-06-2001	AU 3547399 A WO 9955440 A1	16-11-1999 04-11-1999
US 4626377	A	02-12-1986	US 4477370 A	16-10-1984
EP 723795	A	31-07-1996	EP 0723795 A2 JP 8239692 A	31-07-1996 17-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07703

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D19/04 D21H21/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D D21H C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 251 958 B1 (HENKEL CORP.) 26. Juni 2001 (2001-06-26) Spalte 2, Zeile 62 - Spalte 3, Zeile 17 Spalte 7, Zeile 21 - Zeile 58 ---	1-11
X	US 4 626 377 A (DREW CHEMICAL CORP.) 2. Dezember 1986 (1986-12-02) Spalte 3, Zeile 37 - Zeile 54; Anspruch 1; Beispiel 4 ---	1-11
A	EP 0 723 795 A (DOW CORNING S.A.) 31. Juli 1996 (1996-07-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 8 - Zeile 20; Beispiele 1-11 -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen
PCT/EP 03/07703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6251958	B1	26-06-2001	AU WO	3547399 A 9955440 A1	16-11-1999 04-11-1999
US 4626377	A	02-12-1986	US	4477370 A	16-10-1984
EP 723795	A	31-07-1996	EP JP	0723795 A2 8239692 A	31-07-1996 17-09-1996

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.